

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/06, 7/04 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46209 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02617 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1997 (22.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 21 681.8 30. Mai 1996 (30.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). PODUBRIN, Stefan [DE/DE]; Heuweg 36, D-45481 Mülheim (DE). WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Men- zelweg 74, D-40724 Hilden (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, KR, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: AQUEOUS NACREOUS LUSTRE CONCENTRATE (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PERLGLANZKONZENTRATE (57) Abstract <p>The invention concerns novel aqueous nacreous lustre concentrates containing, in relation to the non-aqueous component: (a) 1 to 99.1 wt% esters of polyvalent, possibly hydroxy-functionalised carboxylic acids with fatty alcohols with 6 to 22 carbon atoms; (b) 0.1 to 90 wt% anionic, non-ionic, cationic, ampholytic and/or zwitterionic emulsifiers; and (c) 0 to 40 wt% polyols, with the proviso that the quantities make up 100 %.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden neue wäßrige Perlglanzkonzentrate vorgeschlagen, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil - (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Wäßrige Perlglanzkonzentrate

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an Estern mehrwertiger Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren, Emulgatoren und gegebenenfalls Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perglänzenden oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung von Estern mehrwertiger Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren als Perlglanzwachse.

Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perglänzende Paste aus natürlichen Fischschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismut-oxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perglänzenden Formulierungen findet sich von A.Ansmann und R.Kawa in Parf.Kosm. 75, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen **DE-A1 38 43 572** und **DE-A1 41 03 551 (Henkel)** Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acylierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften **EP-B1 0 181 773** und **EP-B1 0 285 389 (Procter &**

Gamble) werden Shampooszusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nicht-flüchtige Silicone und Perlglanzwachse enthalten. Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 205 922 (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift EP-B1 0 569 843 (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 581 193 (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 684 302 (Th.Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestern als Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die beispielsweise im Gegensatz zu acylierten Polyglycolen keine Ethylenoxideinheiten aufweisen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Ester von mehrwertigen Carbon- und/oder Hydroxycarbonsäuren mit Fettalkoholen ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die Perlglanzwachse sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünnflüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

Mehrwertige Carbonsäure- und Hydroxycarbonsäureester

Bei den Perlglanzwachsen, die die Komponente (a) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Ester in an sich bekannter Weise durch basenkatalysierte Veresterung von Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, 2 bis 4 Carboxyl- und 1 bis 5 Hydroxylgruppen mit den Fettalkoholen. Als Säurekomponente kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure Phthalsäure, Isophthalsäure und insbesondere Bernsteinsäure sowie Äpfelsäure, Citronensäure und insbesondere Weinsäure und deren Mischungen in Betracht. Die Fettalkohole enthalten 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Ester können als Voll- oder Partialester vorliegen, vorzugsweise werden Mono- und vor allem Diester der Carbon- bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Typische Beispiele sind Bernsteinsäuremono- und -dilaurylester, Bernsteinsäuremono- und -dicetearylester, Bernsteinsäuremono- und -distearylester, Weinsäuremono- und -dilaurylester, Weinsäuremono- und -dikokosalkylester, Weinsäuremono- und -dicetearylester, Citronensäuremono-, -di- und -trilaurylester, Citronensäuremono-, -di- und -trikokosalkylester sowie Citronensäuremono-, -di- und -tricetearylester. Die Einsatzmenge der Ester bezogen auf die Konzentrate kann 1 bis 99,9, üblicherweise 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% betragen.

Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können als Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad

bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylamino-propyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;

- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlganzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.0000 in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlganzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wäßrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlganzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carbomer-Typ durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlganzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Haarshampoos oder manuellen Geschirrspülmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrübler und perlgänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C die Perlganzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

Tenside

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, die in der Regel einen nicht-wässrigen Anteil im Bereich von 1 bis 50 und vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% aufweisen, können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Die gleichen Tenside können auch unmittelbar zur Herstellung der Perlglanzkonzentrate eingesetzt werden.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, denen die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate zugesetzt werden, können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Ölkörper, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen.

dungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{20} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{20} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{18} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Tri-mertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methyl-glucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenaldehyden wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie

z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Im Sinne der Erfindung können neben den Hydroxycarbonsäureestern auch weitere bekannte **Perlglanzwachse** wie insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen oder Partialglyceride eingesetzt werden. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate R1 bis R6 sowie die Vergleichsmischung R7 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23°C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der Einsatzstoffe bei 50°C zubereitet, die jeweils 2 g der Perlglanzkonzentrate R1 bis R7, 15 g Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g eines Esterquats (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%

Tabelle 1

Zusammensetzung und Performance von Perlglanzkonzentraten

| Zusammensetzung | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 | R7 |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Weinsäuremonocetearylester | 25 | - | 20 | 20 | - | - | - |
| Citronensäuredikokosalkylester | - | 25 | - | - | - | - | - |
| Bemsteinsäuredicetearylester | - | - | - | - | 25 | - | - |
| Bemsteinsäuredistearylester | - | - | - | - | - | 25 | - |
| Ethylenglycoldistearat | - | - | 5 | 5 | - | - | 25 |
| Kokosalkohol+4EO | 5 | 5 | 5 | - | 5 | 5 | 5 |
| Kokosalkylglucosid | 9 | 9 | 9 | 15 | 9 | 9 | 9 |
| Kokosfettsäurebetain | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Glycerin | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Wasser | ad 100 | | | | | | |
| Viskosität der Konzentrate [mPas] | | | | | | | |
| - nach 1 d, 40°C | 8.000 | 8.000 | 5.400 | 8.000 | 8.000 | 8.000 | 9.500 |
| - nach 14 d, 40°C | 7.500 | 7.400 | 5.000 | 7.800 | 7.800 | 7.700 | 7.200 |
| Perlglanz in der Formulierung | | | | | | | |
| - Brillanz | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 |
| - Feinteiligkeit | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 3,0 |
| - Trübung | - | - | - | - | - | - | + |

Patentansprüche

1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -
 - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
 - (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
 - (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.
2. Perlglanzkonzentrate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Ester der Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und/oder Bernsteinsäure enthalten.
3. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Ester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten.
4. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von :
 - (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
 - (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 - (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
 - (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
 - (b5). Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (b6) Polyolestern;
 - (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden;
 - (b9) Trialkylphosphaten;
 - (b10) Wollwachsalkoholen;
 - (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;
 - (b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen;
 - (b13) Polyalkylenglycolen.
5. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der zwitterionischen Tenside und/oder Esterquats enthalten.
6. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.
8. Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 7 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.
9. Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 438 096 A (PRESTON JOHN C) 20 March 1984 see the whole document | 1,3-5, 7-9 |
| X | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 16, 16 October 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 208463, SONE, HIROAKI ET AL: "Liquid detergent compositions with pearly gloss" XP002041409 see abstract & JP 07 082 140 A (KAO CORP, JAPAN) --- -/-- | 1-5,9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1997

Date of mailing of the international search report

15.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 97/02617

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 8, 23 August 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 60813, LION CORP., JAPAN: "Dicarboxylic acid esters as pearly substances for cosmetics" XP002041410 see abstract & JP 57 067 510 A (LION CORP., JAPAN) --- | 1,3,9 |
| A | US 4 078 147 A (UKAI AKITOSHI ET AL) 7 March 1978 see the whole document ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02617

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4438096 A | 20-03-84 | NONE | |
| US 4078147 A | 07-03-78 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02617

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/06 A61K7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 4 438 096 A (PRESTON JOHN C) 20.März 1984 siehe das ganze Dokument | 1,3-5, 7-9 |
| X | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 16, 16.Oktober 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 208463, SONE, HIROAKI ET AL: "Liquid detergent compositions with pearly gloss" XP002041409 siehe Zusammenfassung & JP 07 082 140 A (KAO CORP., JAPAN) --- -/- | 1-5,9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

15. 10. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02617

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 8, 23.August 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 60813, LION CORP., JAPAN: "Dicarboxylic acid esters as pearly substances for cosmetics" XP002041410 siehe Zusammenfassung & JP 57 067 510 A (LION CORP., JAPAN) --- | 1,3,9 |
| A | US 4 078 147 A (UKAI AKITOSHI ET AL) 7.März 1978 siehe das ganze Dokument ----- | 1-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02617

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4438096 A | 20-03-84 | KEINE | |
| US 4078147 A | 07-03-78 | KEINE | |